

Ces quelques données nous paraissent démontrer que, dans l'étude rationnelle des phénomènes d'électrolyse, il peut y avoir souvent avantage à se laisser guider par la notion de rendement instantané et à prendre en considération les valeurs numériques de facteurs physiques, tels que conductibilité et coefficients de transport.

Genève, Laboratoire de Chimie technique et théorique de
l'Université, Septembre 1919.

Un mémoire plus détaillé sur le sujet traité dans la présente note paraîtra prochainement dans le Journal de Chimie physique.

Zur Theorie der elektrometrischen Titration

von

W. D. Treadwell.

(I. X. 19.)

Titrationen mit dem Elektrometer als Indikator können vorteilhaft in der Weise ausgeführt werden, dass man die Titrations-elektrode gegen eine solche Vergleichselektrode schaltet, bei der am Titrationsendpunkt die Potentialdifferenz zum Verschwinden kommt. Es genügt hierbei, die Klemmenspannung der Kette in irgend einem Mass zu messen, sofern dieselbe nur einen konstanten Bruchteil der herrschenden E. M. K. der Kette darstellt. Die einfache Messung der Klemmenspannung mit irgend einem empfindlichen Spannungsmesser von hinreichend hohem Widerstand bedeutet gegenüber der Ermittlung der E. M. K. eine wesentliche Vereinfachung der Titration. Dieser Kunstgriff ist von *Kelley* und *Conant*¹⁾, von *Bichowsky*²⁾ und kürzlich von *Oosterheld* und *Honegger*³⁾ mit Erfolg angewandt worden.

¹⁾ Am. Soc. **38**, 341 (1916). Siehe auch die weiteren Mitteilungen über elektrometrische Titration von *Kelley* und Mitarbeitern in den Jahren 1916–1919 in Journ. Ind. Eng. Chem.

²⁾ Journ. Wash. Acad. Sci. **7**, 141 (1917); Journ. Ind. Eng. Chem. **9**, 668 (1917). ³⁾ Helv. **2**, 398 (1919).

$$\text{Also} \quad (\text{Ag}) = \frac{C_0^2}{(\text{Cl})} \quad \text{und} \quad \pi = k \ln \frac{(\text{Ag})}{C_0}$$

$$\text{Somit} \quad -\pi_1 = k \ln \frac{C_1}{C_0}; \quad -\pi_\nu = k \ln \frac{C_\nu}{C_0} \quad . \quad . \quad . \quad 3)$$

C_1 und C_ν bedeuten hier die respektiven Konzentrationen der Chlorionen, welche den Klemmenspannungen $-\pi_1$ und $-\pi_\nu$ entsprechen. Geändert gegenüber Gleichung 1) ist hierin nur der Richtungssinn des Potentials zur Vergleichselektrode. Gleichung 3) gilt indessen nur soweit, als das gefällte Chlorsilber von den überschüssigen Chlorionen nicht komplex gelöst wird, eine Bedingung, welche zu Anfang der Titration, wo Chlorion im Überschuss vorhanden ist, nicht immer zutrifft. Die obigen Ausführungen zeigen, dass der Abfall der Klemmenspannung bei der Titration genau in derselben Weise verläuft, gleichgültig ob man Chlorion mit Silberion oder Silberion mit Chlorion titriert, sofern nur die Vergleichselektrode genau mit der Silberionenkonzentration C_0 arbeitet.

Titriert man, von irgend einem Anfangspunkt ausgehend, beispielsweise so weit, bis die anfänglich gemessene Klemmenspannung auf die Hälfte gesunken ist — also $\nu = 2$ —, so ergibt sich für den Konzentrationswert C_ν aus Gleichung 2) der Ausdruck

$$C_2 = \sqrt{C_1 \cdot C_0} \quad \text{oder} \quad \frac{C_2^2}{C_1} = C_0 \quad . \quad . \quad . \quad 4)$$

Geht man von bekannten Lösungen aus, so gestattet die Gleichung 4) in sehr einfacher Weise festzustellen, mit welcher Silberionenkonzentration C_0 sich der Bodenkörper betätigt. Ausgehend von irgend einer bekannten, verdünnten Silberionlösung der Konzentration C_1 titriert man mit einer bekannten Chloridlösung, bis die Klemmenspannung gegen die Silberchloridelektrode auf die Hälfte gesunken ist. Aus dem zugesetzten Chlorid ergibt sich die Konzentration der verbliebenen Silberionen C_2 und somit der Wert von C_0 zu

$$C_0 = \frac{C_2^2}{C_1}$$

Praktisch brauchbar wird diese Beziehung erst gegen Ende der Titration, wenn die Klemmenspannung anfängt rasch abzufallen, und das Volumen der Lösung durch die Titration nicht mehr merklich geändert wird.

Kennt man nur die Chloridmenge X , welche in einer unbekannten, aber verdünnten Silberionenlösung bei der Titration die Klemmenspannung beispielsweise auf die Hälfte reduzierte, so lässt sich daraus die Konzentration der Silberionlösung bei Beginn des Chlorionzusatzes leicht angeben:

Setzt man $X = C_1 - C_2$, so folgt mit der Beziehung

$$C_2^2 = C_0 \cdot C_1 \quad \text{aus Gleichung 4)}$$

$$C_1 = X + \frac{C_0}{2} + \sqrt{\left(X + \frac{C_0}{2}\right)^2 - X^2} \quad 5)$$

oder in erster Näherung

$$C_1 \sim X + \sqrt{X \cdot C_0} \quad 6)$$

Die Grösse k in der Gleichung

$$\pi = k \ln \frac{C}{C_0} \quad 7)$$

muss, wie schon erwähnt, im Verlauf einer Titration konstant sein. Dies wird erreicht durch passende Wahl der Versuchsbedingungen, worüber in der nächsten Abhandlung näheres mitgeteilt wird. Von Fall zu Fall aber kann k je nach der Verteilung von innerm und äusserm Widerstand der Kette ganz verschiedene Werte haben.

Aus Gleichung 7 erhält man für k durch Differentiation den Ausdruck

$$k = \frac{d\pi}{dC} \cdot C \quad 8)$$

Aus der Kurve des Potentialabfalles kann also der Wert von k sehr einfach ermittelt werden. In Fig. 1 u. 2 ist dies z. B. für den Punkt P' der untern Kurve geschehen. Zu dem Zweck ist in diesem Punkt der Kurve die Tangente gezeichnet (man konstruiert zuerst die Normale zur Kurve in P' und zieht dazu mit dem Winkel die Senkrechte durch P') und nun hat man einfach

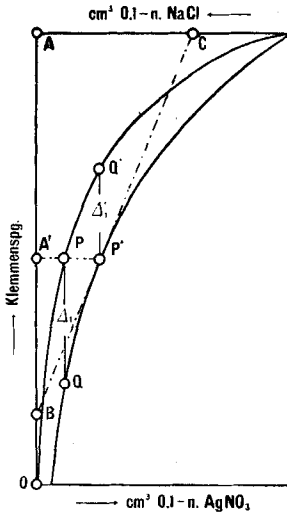


Fig. 1.

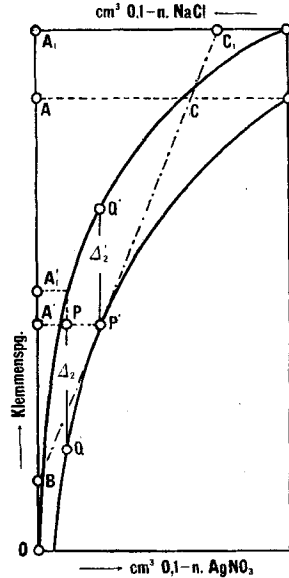


Fig. 2.

Setzt man $\nu \cdot \pi_\nu = \pi_1$, so findet man für die normale Kurve Gleichung 2):

$$C_\nu = C_1^{\frac{1}{\nu}} \cdot C_0^{1 - \frac{1}{\nu}}$$

Analog ergibt sich für die abnormale Kurve

$$C'_\nu = C_1^{\frac{1}{\nu}} \cdot C_0^{1 - \frac{1}{\nu}} \cdot a^{\frac{1}{\nu} - 1}$$

Daraus für $\nu = 2$ $\frac{C'_2}{C_2} = \frac{1}{\sqrt{a}}$ und für $\nu = \infty$ $\frac{C'_\infty}{C_\infty} = \frac{1}{a}$. . . 15)

Das Konzentrationsverhältnis $\frac{C'_2}{C_2}$ nach halbiertem Galvanometerausschlag bestimmt also in einfacher Weise das entsprechende Verhältnis $\frac{C'_\infty}{C_\infty}$ am Ende der Titration.

Setzt man die Werte von C_2 und C'_2 in die Gleichung der normalen Kurve ein, so erhält man leicht für die Depression Δ'_1 den Ausdruck

